

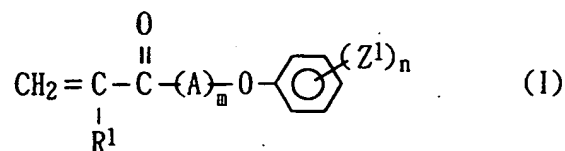


特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類 G03F 7/027, C08F 20/30, 290/06, 257/00, 2/48	A1	(11) 国際公開番号 WO00/52529 (43) 国際公開日 2000年9月8日(08.09.00)
(21) 国際出願番号 PCT/JP00/01221 (22) 国際出願日 2000年3月2日(02.03.00) (30) 優先権データ 特願平11/55457 1999年3月3日(03.03.99) JP 特願平11/287298 1999年10月7日(07.10.99) JP (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 日立化成工業株式会社 (HITACHI CHEMICAL COMPANY, LTD.)(JP/JP) 〒163-0449 東京都新宿区西新宿二丁目1番1号 Tokyo, (JP) (72) 発明者; および (73) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 大橋武志(OHASHI, Takeshi)(JP/JP) 石川 力(ISHIKAWA, Chikara)(JP/JP) 〒317-0061 茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化成工業株式会社 山崎事業所内 Ibaraki, (JP) (74) 代理人 弁護士 穂高哲夫(HOTAKA, Tetsuo) 〒104-0045 東京都中央区築地4-6-3-402 Tokyo, (JP)		(81) 指定国 AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), ARIPO特許 (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM) 添付公開書類 国際調査報告書
(54) Title: <u>PHOTOSENSITIVE RESIN COMPOSITION, PHOTOSENSITIVE ELEMENT COMPRISING THE SAME, PROCESS FOR PRODUCING RESIST PATTERN, AND PROCESS FOR PRODUCING PRINTED CIRCUIT BOARD</u> (54)発明の名称 感光性樹脂組成物、これを用いた感光性エメント、レジストパターン、及びプリント配線板の製造法 <div style="text-align: center;"> $\text{CH}_2 = \underset{\text{R}^1}{\underset{ }{\text{C}}} - \overset{\text{O}}{\overset{ }{\text{C}}} - (\text{A})_m - \text{O} - \text{C}_6\text{H}_4 - (\text{Z}^1)_n \quad (I)$ </div> (57) Abstract A photosensitive resin composition which comprises: (A) a carboxylated binder polymer containing comonomer units derived from styrene or a derivative thereof, (B) a photopolymerization initiator, and (C) at least one photopolymerizable compound which has at least one polymerizable, ethylenically unsaturated bond per molecule and comprises as an essential component a compound represented by general formula (I) (wherein R ¹ represents hydrogen or methyl; A represents alkyleneoxy; Z ¹ represents halogeno, alkyl, cycloalkyl, aryl, amino, alkylamino, dialkylamino, nitro, cyano, mercapto, alkylmercapto, allyl, hydroxyalkyl, carboxyalkyl, acyl, alkoxy, or a group containing a heterocycle; m is an integer of 4 to 20; and n is an integer of 0 to 5).		

THIS PAGE BLANK (USPTO)

- (A) スチレン又はスチレン誘導体を共重合成分として含むカルボキシル基含有バインダーポリマー、
- (B) 光重合開始剤及び
- (C) 一般式 (I)



(式中、R¹は水素原子又はメチル基を示し、Aはアルキレンオキシ基を示し、Z¹はハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アミノ基、アルキルアミノ基、ジアルキルアミノ基、ニトロ基、シアノ基、メルカプト基、アルキルメルカプト基、アリル基、ヒドロキシアルキル基、カルボキシアルキル基、アシル基、アルコキシ基又は複素環を含む基を示し、mは4～20の整数であり、nは0～5の整数である)

で表される化合物を必須成分として含む、分子内に少なくとも一つの重合可能なエチレン性不飽和結合を有する光重合性化合物を含有してなる感光性樹脂組成物。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE アラブ首長国連邦	DM ドミニカ	KZ カザフスタン	RU ロシア
AG アンティグア・バーブーダ	DZ アルジェリア	LC セントルシア	SD スーダン
AL アルバニア	EE エストニア	LI リヒテンシュタイン	SE スウェーデン
AM アルメニア	ES スペイン	LK スリ・ランカ	SG シンガポール
AT オーストリア	FI フィンランド	LR リベリア	SI スロヴェニア
AU オーストラリア	FR フランス	LS レソト	SK スロヴァキア
AZ アゼルバイジャン	GA ガボン	LT リトアニア	SL シェラ・レオネ
BA ボスニア・ヘルツェゴビナ	GB 英国	LU ルクセンブルグ	SN セネガル
BB バルバドス	GD グレナダ	LV ラトヴィア	SZ スワジランド
BE ベルギー	GE グルジア	MA モロッコ	TD チャード
BF ブルキナ・ファソ	GH ガーナ	MC モナコ	TG トーゴ
BG ブルガリア	GM ガンビア	MD モルドヴァ	TJ タジキスタン
BJ ベナン	GN ギニア	MG マダガスカル	TM トルクメニスタン
BR ブラジル	GR ギリシャ	MK マケドニア旧ユーゴスラヴィア	TR トルコ
BY ベラルーシ	GW ギニア・ビサオ		TT トリニダード・トバゴ
CA カナダ	HR クロアチア	ML マリ	TZ タンザニア
CF 中央アフリカ	HU ハンガリー	MN モンゴル	UA ウクライナ
CG コンゴ	ID インドネシア	MR モーリタニア	UG ウガンダ
CH スイス	IE アイルランド	MW マラウイ	US 米国
CI コートジボアール	IL イスラエル	MX メキシコ	UZ ウズベキスタン
CM カメルーン	IN インド	MZ モザンビーク	VN ヴェトナム
CN 中国	IS アイスランド	NE ニジェール	YU ユーゴスラヴィア
CR コスタ・リカ	IT イタリア	NL オランダ	ZA 南アフリカ共和国
CU キューバ	JP 日本	NO ノールウェー	ZW ジンバブエ
CY キプロス	KE ケニア	NZ ニュー・ジーランド	
CZ チェッコ	KG キルギスタン	PL ポーランド	
DE ドイツ	KP 北朝鮮	PT ポルトガル	

THIS PAGE BLANK (USPTO)

明 細 書

感光性樹脂組成物、これを用いた感光性エレメント、レジストパターンの製造法
及びプリント配線板の製造法

5

技術分野

本発明は、感光性樹脂組成物、これを用いた感光性エレメント、レジストパターンの製造法及びプリント配線板の製造法に関する。

10 背景技術

従来、プリント配線板の製造分野において、エッチング、めっき等に用いられるレジスト材料としては、感光性樹脂組成物及びそれに支持体と保護フィルムを用いて得られる感光性エレメントが広く用いられている。

プリント配線板は、感光性エレメントを銅基板上に積層して、パターン露光した後、未露光部を現像液で除去し、エッチング又はめっき処理を施して、回路パターンを形成させた後、硬化部分を基板上から剥離除去する方法によって製造されている。

この未露光部の除去を行う現像液としては、炭酸ナトリウム溶液等を使用するアルカリ現像型が主流になっており、現像液は、通常、ある程度感光性樹脂組成物層を溶解する能力がある限り使用され、使用時には現像液中に感光性樹脂組成物が溶解又は分散される。

近年のプリント配線板の高密度化に伴い、銅基板とパターン形成された感光性樹脂組成物層との接触面積が小さくなる為、感光性エレメントには、現像、エッチング又はめっき処理工程で優れた密着性、解像度、テント信頼性、耐薬品性等が要求される。

25

また、感光性樹脂組成物が溶解又は分散した現像液中の凝集物の発生が問題になっている。この凝集物は、現像液中に分散し、その現像液をスプレーポンプ等により再度スプレーすると、凝集物が現像されたプリント配線板上に付着し、その後のエッチングやめっき工程において、不要な欠陥を発生させる原因となって

いる。この欠陥の発生原因を防ぐためには、現像液中で感光性樹脂組成物の良好な分散安定性が必要とされる。

耐薬品性を向上したレジストとして、例えば、スチレン系単量体を共重合したポリマーを用いたものが、特公昭55-38961号公報、特公昭54-25957号公報、特開平2-289607号公報、特開平4-347859号公報、特開平4-285960号公報等に記載されている。しかしながら、このレジストにおいては、最少現像時間が長く、解像度が悪化するという問題がある。

また、耐薬品性を向上させるのにイソシアヌレート環をもつ光重合性化合物を使用する方法が、特開昭60-77844号公報、特開昭62-290705号公報、特開昭60-14212号公報、特開昭59-222480号公報、特開平1-14190号公報、特開昭57-55914号公報、特開平5-216224号公報、特開平5-273754号公報等に記載されているが、硬化膜が固く、脆いという欠点がある。

また、特開平7-128851号公報には、ビニルウレタン化合物を用いた感光性樹脂組成物が、テント信頼性が良好な感光性樹脂組成物として開示されている。しかし、近年、プリント配線板の配線の高密度化、高精度化に伴い年々要求が厳しくなり、ビニルウレタン化合物を用いただけの感光性樹脂組成物では、より高い解像度が得られないという問題がある。これは、ウレタン結合を有するイソシアネート残基部分が、現像性にあまり優れないことに起因していると推測される。

また、特開平8-179503号公報には、分子中にエチレンオキシ基及びプロピレンオキシ基をブロック化した基として有する特定のウレタン化合物をエチレン性不飽和化合物として用いることにより、生物化学的酸素要求量及び化学的酸素要求量が低く、現像液中の感光性樹脂組成物の凝集性が少ない感光性樹脂組成物が得られることが記載されているが、オーバー現像時の密着性、最少現像時間の短縮に問題がある。

また、特開平5-232699号公報には、アクリレート化合物を用いた感光性樹脂組成物が開示されているが、このアクリレート化合物を用いた感光性樹脂

組成物は、親水性の極めて高いポリアルキレングリコール鎖を有するために、現像性が優れ、高解像度が得られるが、ポリエチレングリコール鎖が単独であると、レジスト形状の悪化やエッチング時のラインギザ等の不具合が発生し、また、ポリプロピレングリコール鎖が単独であると、アルカリ現像液中で分離しやすく、スカムの発生の原因となり、基板に付着すると、ショート、断線の原因となる問題がある。

発明の開示

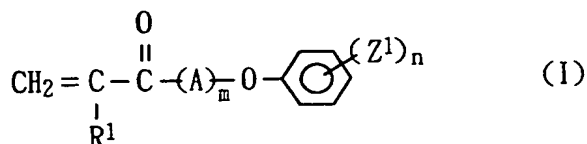
本発明は、密着性及び低スカム性が極めて優れる感光性樹脂組成物を提供することを目的とする。

即ち、本発明は、

(A) スチレン又はスチレン誘導体を共重合成分として含むカルボキシル基含有バインダーポリマー、

(B) 光重合開始剤及び

(C) 一般式 (I)



20

(式中、R¹は水素原子又はメチル基を示し、Aは炭素数2～6のアルキレンオキシ基を示し、Z¹はハロゲン原子、炭素数1～20のアルキル基、炭素数3～10のシクロアルキル基、炭素数6～14のアリール基、アミノ基、炭素数1～10のアルキルアミノ基、炭素数2～20のジアルキルアミノ基、ニトロ基、シアノ基、メルカプト基、炭素数1～10のアルキルメルカプト基、アリル基、炭素数1～20のヒドロキシアルキル基、アルキル基の炭素数が1～10のカルボキシアルキル基、アルキル基の炭素数が1～10のアシル基、炭素数1～20のアルコキシ基又は複素環を含む基を示し、mは4～20の整数であり、nは0～5の整数である)

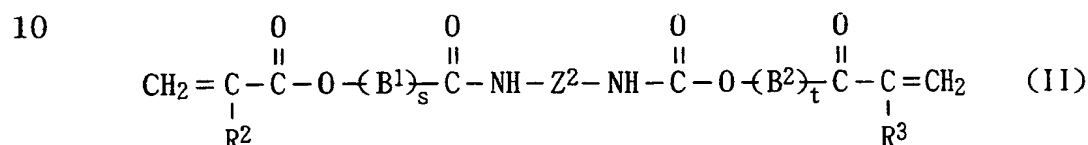
で表される化合物を必須成分として含む、分子内に少なくとも一つの重合可能なエチレン性不飽和結合を有する光重合性化合物

を含有してなる感光性樹脂組成物を提供するものである。

本発明の感光性樹脂組成物においては、(B)成分の光重合開始剤が2, 4,

5 5-トリアリールイミダゾール二量体であることが好ましい。この態様の感光性樹脂組成物は、密着性が特に優れ、また、感度が極めて優れたものである。

本発明の感光性樹脂組成物においては、(C)成分が、前記一般式(I)で表される化合物及び一般式(II)

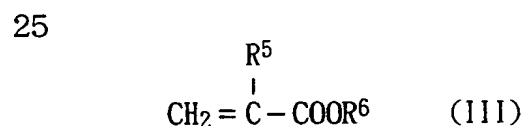


(式中、 R^2 及び R^3 は、各々独立に水素原子又は炭素数1～6のアルキル基を示し、 B^1 及び B^2 は、各々独立に前記一般式(I)におけるAと同意義であり、 Z^2 は炭素数1～16の2価の炭化水素基を示し、s及びtは各々独立に1～28の整数である)

で表される化合物を必須成分として含む、分子内に少なくとも一つの重合可能なエチレン性不飽和結合を有する光重合性化合物であることが好ましい。この態様

20 の感光性樹脂組成物は、密着性に極めて優れる。

本発明の感光性樹脂組成物においては、(A)成分が、メタクリル酸15～35重量%、スチレン又はスチレン誘導体10～35重量%及び一般式(III)



(式中、 R^5 は水素原子又はメチル基を示し、 R^6 は炭素数1～12のアルキル基

を示す)

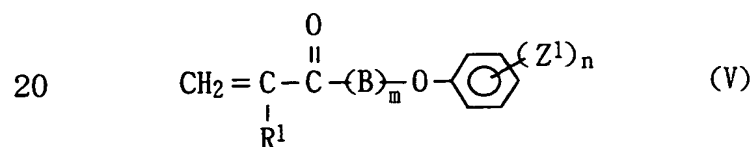
で表される単量体 30～75 重量%を共重合成分として有する又はスチレン誘導体を共重合成分として含むカルボキシル基含有バインダーポリマーであることが好ましい。この態様の感光性樹脂組成物は、密着性に極めて優れる。

- 5 本発明の感光性樹脂組成物においては、(A)成分が重量平均分子量が 30,000～80,000 のスチレン又はスチレン誘導体を共重合成分として含むカルボキシル基含有バインダーポリマーであることが好ましい。この態様の感光性樹脂組成物は、塗膜性及び解像度が極めて優れるものである。

- 10 本発明の感光性樹脂組成物においては、(A)成分、(B)成分及び(C)成分の配合割合が、(A)成分及び(C)成分の総量 100 重量部に対して、(A)成分が 40～70 重量部、(B)成分が 0.1～10 重量部、(C)成分が 30～60 重量部であることが好ましい。この態様の感光性樹脂組成物は、密着性及び低スカム性に特に優れるものである。

また、本発明は、

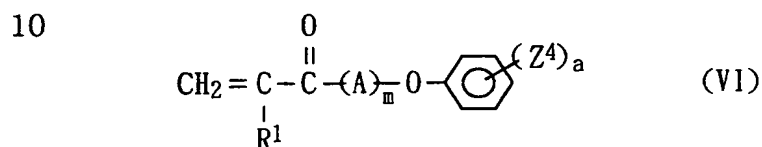
- 15 (A') バインダーポリマー、
(B) 光重合開始剤及び
(C') 一般式 (V)



- (式中、R¹は水素原子又はメチル基を示し、Bはエチレンオキシ基を示し、Z¹はハロゲン原子、炭素数 1～20 のアルキル基、炭素数 3～10 のシクロアルキル基、炭素数 6～14 のアリール基、アミノ基、炭素数 1～10 のアルキルアミノ基、炭素数 2～20 のジアルキルアミノ基、ニトロ基、シアノ基、メルカプト基、炭素数 1～10 のアルキルメルカプト基、アリル基、炭素数 1～20 のヒドロキシアルキル基、アルキル基の炭素数が 1～10 のカルボキシアルキル基、アルキル基の炭素数が 1～10 のアシル基、炭素数 1～20 のアルコキシ基又は複
- 25

素環を含む基を示し、 m は4～20の整数であり、 n は0～5の整数である）
 で表される化合物を必須成分として含む、分子内に少なくとも一つの重合可能な
 エチレン性不飽和結合を有する光重合性化合物
 を含有してなる感光性樹脂組成物を提供するものである。

- 5 また、本発明は、
 (A') バインダーポリマー、
 (B) 光重合開始剤及び
 (C'') 一般式 (VI)



- 15 (式中、 R^1 は水素原子又はメチル基を示し、 A は炭素数2～6のアルキレンオキシ
 シ基を示し、 Z^4 は炭素数1～20のアルキル基を示し、 m は4～20の整数であ
 り、 a は1～5の整数である)

で表される化合物を必須成分として含む、分子内に少なくとも一つの重合可能な
 エチレン性不飽和結合を有する光重合性化合物
 を含有してなる感光性樹脂組成物を提供するものである。

- 20 また、本発明は、密着性、低スカム性及び作業性が極めて優れる感光性エレ
 メントを提供することを目的とする。

即ち、本発明は、本発明の感光性樹脂組成物を支持体上に塗布、乾燥して感光
 性樹脂組成物層を形成してなる感光性エレメントを提供するものである。

- 25 本発明の感光性エレメントの一態様においては、感光性樹脂組成物層上に保護
 フィルムを貼り付けられる。

また、本発明は、密着性、低スカム性及び作業性が極めて優れた感光性エレ
 メントを用いるレジストパターンの製造法であって、プリント配線板の高密度化及
 びプリント配線板製造の自動化に極めて有用な方法を提供することを目的とす
 る。

即ち、本発明は、本発明の感光性エレメントを、回路形成用基板上に感光性樹脂組成物層が密着するようにして積層し、感光性樹脂組成物層に活性光線を画像状に照射し、感光性樹脂組成物層の露光部を光硬化させ、未露光部を現像により除去することを特徴とするレジストパターンの製造法を提供するものである。

- 5 本発明のレジストパターンの製造法の一態様においては、感光性樹脂組成物層上に保護フィルムが貼り付けられており、保護フィルムを感光性樹脂組成物層から剥がしながら感光性エレメントを回路形成用基板上に積層する。

- また、本発明は、密着性、低スカム性及び作業性が極めて優れた感光性エレメントをレジストパターンの形成に用いるプリント配線板の製造法であって、プリント配線板の高密度化及びプリント配線板製造の自動化に極めて有用な方法を提供することを目的とする。
- 10

即ち、本発明は、本発明のレジストパターンの製造法によりレジストパターンの製造された回路形成用基板をエッチング又はめっきすることを特徴とするプリント配線板の製造法を提供するものである。

15

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明の感光性樹脂組成物に含まれる成分について詳述する。

- 本発明における（A）成分のスチレン又はスチレン誘導体を共重合成分として含むカルボキシル基含有バインダーポリマーは、オーバー現像時の密着性及び解像度特性の見地から、スチレン誘導体又はスチレンを共重合成分として含む必要がある。
- 20

- スチレン誘導体としては、例えば、 α -メチルスチレン、p-メチルスチレン、p-エチルスチレン、p-メトキシスチレン、p-エトキシスチレン、p-クロロスチレン、p-ブロモスチレン等が挙げられ、また、これらのスチレン又はスチレン誘導体は、ベンゼン環がニトロ基、ニトリル基、アルコキシル基、アシル基、スルホン基、ヒドロキシル基、ハロゲン原子等の官能基で置換されていてもよく、メチル基、tert-ブチル基等のアルキル基で置換されていることが好ましい。密着性を見地からは、スチレン及びp-メチルスチレンが好ましい。これらのスチレン又はスチレン誘導体は、単独で又は2種類以上を組み合わせ
- 25

せて使用される。

また、本発明における（A）成分のスチレン又はスチレン誘導体を共重合成分として含むカルボキシル基含有バインダーポリマーは、スチレン若しくはスチレン誘導体と共重合可能なカルボキシル基含有モノマーを更に必須共重合成分とし

5 て含み、また更に他のビニルモノマーを共重合成分として含んでいてもよい。

カルボキシル基含有モノマーとしては、例えば、アクリル酸、 α -ブromoアクリル酸、 α -クロルアクリル酸、 β -フリルアクリル酸、 β -スチリルアクリル酸等のアクリル酸誘導体、メタクリル酸、 α -ブromoメタクリル酸、 α -クロルメタクリル酸、 β -フリルメタクリル酸、 β -スチリルメタクリル酸等のメタク
10 リル酸誘導体、マレイン酸、マレイン酸無水物、マレイン酸モノメチル、マレイン酸モノエチル、マレイン酸モノイソプロピル等のマレイン酸モノエステル、フマル酸、ケイ皮酸、 α -シアノケイ皮酸、イタコン酸、クロトン酸、プロピオール酸などが挙げられる。これらのカルボキシル基含有モノマーは、単独で又は2種類以上を組み合わせ使用される。

15 また、スチレン又はスチレン誘導体及びカルボキシル基含有モノマー以外のビニルモノマーとしては、例えば、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピルアクリレートアクリルアミド、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピルメタクリレートアクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド等のアクリルアミド、アクリロニトリル、ビニル-n-ブチルエーテル等のビニルアルコールのエーテル類、
20 アクリル酸アルキルエステル、メタクリル酸アルキルエステルなどが挙げられる。

上記アクリル酸アルキルエステル又はメタクリル酸アルキルエステルとしては、例えば、前記一般式（I I I）で表される化合物、これらの化合物のアルキル基に水酸基、エポキシ基、ハロゲン基等が置換したアクリル酸エステル又はメ
25 タクリル酸エステルなどが挙げられる。

前記一般式（I I I）中の R^6 としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基及びこれらの構造異性体が挙げられる。

上記一般式 (I I I) で表される単量体としては、例えば、アクリル酸メチルエステル、アクリル酸エチルエステル、アクリル酸プロピルエステル、アクリル酸ブチルエステル、アクリル酸ペンチルエステル、アクリル酸ヘキシルエステル、アクリル酸ヘプチルエステル、アクリル酸オクチルエステル、アクリル酸2-エチルヘキシルエステル、アクリル酸ノニルエステル、アクリル酸デシルエステル、アクリル酸ウンデシルエステル、アクリル酸ドデシルエステル、メタクリル酸メチルエステル、メタクリル酸エチルエステル、メタクリル酸プロピルエステル、メタクリル酸ブチルエステル、メタクリル酸ペンチルエステル、メタクリル酸ヘキシルエステル、メタクリル酸ヘプチルエステル、メタクリル酸オクチルエステル、メタクリル酸2-エチルヘキシルエステル、メタクリル酸ノニルエステル、メタクリル酸デシルエステル、メタクリル酸ウンデシルエステル、メタクリル酸ドデシルエステル等が挙げられる。

また、本発明における (A) 成分のスチレン又はスチレン誘導体を共重合成分として含むカルボキシル基含有バインダーポリマーは、メタクリル酸15～35重量%、スチレン又はスチレン誘導体10～35重量%及び前記一般式 (I I I) で表される単量体30～75重量%を共重合成分として含むことが好ましい。

(A) 成分中のメタクリル酸の配合量は、15～35重量%とすることが好ましく、20～30重量%とすることがより好ましく、23～26重量%とすることが特に好ましい。この配合量が15重量%未満では最少現像時間が長くなり、作業性を悪化させる傾向があり、35重量%を超えると密着性が低下する傾向がある。

また、(A) 成分中のスチレン又はスチレン誘導体の配合量は10～35重量%とすることが好ましく、15～30重量%とすることがより好ましく、20～25重量%とすることが特に好ましい。この配合量が10重量%未満では、レジストが膨潤しやすいためオーバー現像時の密着性が低下する傾向があり、35重量%を超えると最少現像時間が長くなり、作業性を悪化させる傾向がある。

また、(A) 成分中の前記一般式 (I I I) で表される単量体の配合量は30～75重量%とすることが好ましく、40～65重量%とすることがより好まし

く、49～57重量%とすることが特に好ましい。この配合量が30重量%未満では、レジストが脆くなり、クロスカット性が悪化する傾向があり、75重量%を超えると密着性が悪化する傾向がある。

(A) 成分は、例えば、上記の各種モノマーをビニル重合により共重合させて製造することができる。

また、本発明における(A)成分のスチレン又はスチレン誘導体を共重合成分として含むカルボキシル基含有バインダーポリマーは、塗膜性及び解像度の見地から、重量平均分子量が30,000～80,000であることが好ましく、40,000～70,000であることがより好ましく、50,000～60,000であることが特に好ましい。この重量平均分子量が30,000未満では、塗膜性が悪化する傾向があり、80,000を超えると解像度が悪化する傾向がある。なお、本発明において、重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーによって測定し、標準ポリスチレンの検量線を用いて換算した値である。

また、本発明における(A)成分のスチレン又はスチレン誘導体を共重合成分として含むカルボキシル基含有バインダーポリマーの酸価は90～500mg KOH/gであることが好ましく、90～300mg KOH/gであることが特に好ましい。この酸価が90mg KOH/g未満では、現像時間が遅くなる傾向があり、500mg KOH/gを超えると光硬化したレジストの耐現像液性が低下する傾向がある。

本発明における(B)成分の光重合開始剤としては、例えば、ベンゾフェノン、N, N'-テトラメチル-4, 4'-ジアミノベンゾフェノン(ミヒラーケトン)、N, N'-テトラエチル-4, 4'-ジアミノベンゾフェノン、4-メトキシ-4'-ジメチルアミノベンゾフェノン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルホリノフェニル)-ブタノン-1、2-エチルアントラキノン、フェナントレンキノン等の芳香族ケトン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインフェニルエーテル等のベンゾインエーテル化合物、メチルベンゾイン、エチルベンゾイン等のベンゾイン化合物、ベンジルジメチルケタール等のベンジル誘導体、2, 4, 5-トリアリールイミダゾール

二量体、9-フェニルアクリジン、1, 7-ビス(9, 9'-アクリジニル)ヘプタン等のアクリジン誘導体、N-フェニルグリシンなどが挙げられる。

また、密着性及び感度の見地からは、2, 4, 5-トリアリールイミダゾール二量体が好ましく、例えば、2, 2'-ビス(ο-クロロフェニル)-4, 5, 4', 5'-テトラフェニル-1, 2'-イミダゾール二量体、2-(ο-クロロフェニル)-4, 5-ジフェニルイミダゾール二量体、2, 2'-ビス(ο-クロロフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラ(p-クロロフェニル)イミダゾール二量体、2-(ο-クロロフェニル)-4, 5-ジ(m-メトキシフェニル)イミダゾール二量体、2, 2'-ビス(ο-クロロフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラ(p-フルオロフェニル)イミダゾール二量体、2, 2'-ビス(ο-ブロモフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラ(ο-クロロ-p-メトキシフェニル)イミダゾール二量体、2, 2'-ビス(ο-クロロフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラ(o, p-ジクロロフェニル)イミダゾール二量体、2, 2'-ビス(ο-クロロフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラ(o, p-ジブロモフェニル)イミダゾール二量体、2, 2'-ビス(ο-クロロフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラ(p-クロロナフチル)イミダゾール二量体、2, 2'-ビス(m, p-ジクロロフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラフェニルイミダゾール二量体、2, 2'-ビス(o, p-ジクロロフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラ(o, p-ジクロロフェニル)イミダゾール二量体、2-(ο-フルオロフェニル)-4, 5-ジフェニルイミダゾール二量体、2-(ο-メトキシフェニル)-4, 5-ジフェニルイミダゾール二量体、2-(p-メトキシフェニル)-4, 5-ジフェニルイミダゾール二量体、2, 4-ジ(p-メトキシフェニル)-5-フェニルイミダゾール二量体、2-(2, 4-ジメトキシフェニル)-4, 5-ジフェニルイミダゾール二量体、2-(p-メチルメルカプトフェニル)-4, 5-ジフェニルイミダゾール二量体、2, 2'-ビス(p-ブロモフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラフェニルイミダゾール二量体、2, 2'-ビス(ο-ブロモフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラ(o, p-ジクロロフェニル)イミ

ダゾール二量体、2, 2'-ビス (o-ブロモフェニル) -4, 4', 5, 5'-テトラ (p-ヨードフェニル) イミダゾール二量体、2, 2'-ビス (m-ブ
ロモフェニル) -4, 4', 5, 5'-テトラフェニルイミダゾール二量体、
2, 2'-ビス (m, p-ジブロモフェニル) -4, 4', 5, 5'-テトラフ
5 エニルイミダゾール二量体等が挙げられる。これらは、単独で又は2種類以上を
組み合わせて使用される。

本発明における (C) 成分の分子内に少なくとも一つの重合可能なエチレン性
不飽和結合を有する光重合性化合物中には、前記一般式 (I) で表される化合物
が必須成分として用いられる。

10 また、前記一般式 (I) 及び (VI) における A は炭素数 2~6 のアルキレン
オキシ基を示し、例えば、エチレンオキシ基、プロピレンオキシ基、イソプロピ
レンオキシ基、ブチレンオキシ基、ペンチレンオキシ基、ヘキシレンオキシ基等
が挙げられるが、密着性の見地からエチレンオキシ基であることが好ましい。ま
た、m は 4~20 の整数であり、スクラム発生性及び耐現像液性の見地から、6~
15 18 の整数であることが好ましく、8~12 の整数であることがより好ましい。

上記イソプロピレンオキシ基におけるイソプロピレン基は、 $-CH(CH_3)CH_2-$
で表される基である。一般式 (I) 中の A がイソプロピレンオキシ基であ
る場合、基 $-(A)-$ は、(i) $-(O-CH(CH_3)CH_2)-$ 又は
(ii) $-(O-CH_2CH(CH_3)-)$ のいずれの構造であってもよい。

20 また、一般式 (I) 中の A がイソプロピレンオキシ基である場合、基 $-(A)_m-$
中の複数のアルキレンオキシ基は、各々 (i) 又は (ii) のいずれの構造であ
ってもよく、また、複数の A は、互いに同一でも相違していてもよい。また、複
数の A が2種類以上のアルキレンオキシ基からなる場合、ランダムに存在しても
よいし、ブロック的に存在してもよい。

25 また、前記一般式 (I) 及び一般式 (V) 中の Z^1 は、ハロゲン原子、炭素数 1
~20 のアルキル基、炭素数 3~10 のシクロアルキル基、炭素数 6~14 のア
リール基、アミノ基、炭素数 1~10 のアルキルアミノ基、炭素数 2~20 のジ
アルキルアミノ基、ニトロ基、シアノ基、メルカプト基、炭素数 1~10 のアル
キルメルカプト基、アリル基、炭素数 1~20 のヒドロキシアルキル基、アルキ

ル基の炭素数が1～10のカルボキシアルキル基、アルキル基の炭素数が1～10のアシル基、炭素数1～20のアルコキシ基又は複素環を含む基を示す。また、Z¹中のアルキル基の水素原子がハロゲン原子に置換されていてもよい。また、耐現像液性、現像性及び密着性を見地から、Z¹が炭素数1～20のアルキル基であることが好ましく、炭素数4～14のアルキル基であることがより好ましい。また、nは0～5の整数であり、入手容易性及び現像性を見地から、1～3の整数であることが好ましい。nが2以上の場合、2以上のZ¹は各々同一でも相違していてもよい。

前記一般式(I)及び一般式(V)中のZ¹のハロゲン原子としては、例えば、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素、アスタチン等が挙げられる。

前記一般式(I)、一般式(V)及び一般式(VI)中のZ¹及びZ⁴の炭素数1～20のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、オクタデシル基、ノナデシル基、イコシル基等が挙げられ、炭素数7～12のアルキル基であることが好ましく、ノニル基であることがより好ましい。

前記一般式(I)及び一般式(V)中のZ¹の炭素数3～10のシクロアルキル基としては、例えば、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基等が挙げられる。

前記一般式(I)及び一般式(V)中のZ¹の炭素数6～14のアリール基としては、例えば、フェニル基、トリル基、キシリル基、ビフェニル基、ナフチル基、アントリル基、フェナントリル基等が挙げられ、ハロゲン原子、アミノ基、ニトロ基、シアノ基、メルカプト基、アリル基、炭素数1～20のアルキル基等で置換されていてもよい。

前記一般式(I)及び一般式(V)中のZ¹の炭素数1～10のアルキルアミノ基としては、例えば、メチルアミノ基、エチルアミノ基、プロピルアミノ基、イソプロピルアミノ基等が挙げられる。

前記一般式(I)及び一般式(V)中のZ¹の炭素数2～20のジアルキルアミ

ノ基としては、例えば、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジプロピルアミノ基、ジイソプロピルアミノ基等が挙げられる。

前記一般式 (I) 及び一般式 (V) 中の Z^1 の炭素数 1~10 のアルキルメルカプト基としては、例えば、メチルメルカプト基、エチルメルカプト基、プロピルメルカプト基等が挙げられる。

前記一般式 (I) 及び一般式 (V) 中の Z^1 の炭素数 1~20 のヒドロキシアルキル基としては、例えば、ヒドロキシメチル基、ヒドロキシエチル基、ヒドロキシプロピル基、ヒドロキシイソプロピル基、ヒドロキシブチル基等が挙げられる。

10 前記一般式 (I) 及び一般式 (V) 中の Z^1 のアルキル基の炭素数が 1~10 のカルボキシアルキル基としては、例えば、カルボキシメチル基、カルボキシエチル基、カルボキシプロピル基、カルボキシブチル基等が挙げられる。

前記一般式 (I) 及び一般式 (V) 中の Z^1 のアルキル基の炭素数が 1~10 のアシル基としては、例えば、ホルミル基、アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、イソブチリル基、バレリル基、イソバレリル基、ピバロイル基等が挙げられる。

前記一般式 (I) 及び一般式 (V) 中の Z^1 の炭素数 1~20 のアルコキシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等が挙げられる。

20 前記一般式 (I) 及び一般式 (V) 中の Z^1 の複素環を含む基としては、例えば、フリル基、チエニル基、ピロリル基、チアゾリル基、インドリル基、キノリル基等が挙げられる。

また、一般式 (I) で表される化合物としては、例えば、ノニルフェノキシポリエチレンオキシアクリレート、ノニルフェノキシポリエチレンオキシメタクリレート、ノニルフェノキシポリプロピレンオキシアクリレート、ノニルフェノキシポリプロピレンオキシメタクリレート、ブチルフェノキシポリエチレンオキシアクリレート、ブチルフェノキシポリエチレンオキシメタクリレート、ブチルフェノキシポリプロピレンオキシアクリレート、ブチルフェノキシポリプロピレンオキシメタクリレート等が挙げられる。

上記ノニルフェノキシポリエチレンオキシアクリレートとしては、例えば、ノニルフェノキシテトラエチレンオキシアクリレート、ノニルフェノキシペンタエチレンオキシアクリレート、ノニルフェノキシヘキサエチレンオキシアクリレート、ノニルフェノキシヘプタエチレンオキシアクリレート、ノニルフェノキシオクタエチレンオキシアクリレート、ノニルフェノキシノナエチレンオキシアクリレート、ノニルフェノキシデカエチレンオキシアクリレート、ノニルフェノキシウンデカエチレンオキシアクリレート等が挙げられる。

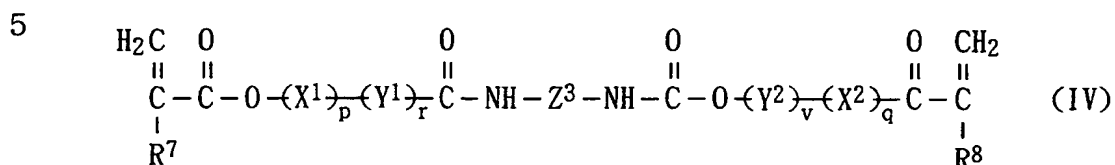
上記ノニルフェノキシポリエチレンオキシメタクリレートとしては、例えば、ノニルフェノキシテトラエチレンオキシメタクリレート、ノニルフェノキシペンタエチレンオキシメタクリレート、ノニルフェノキシヘキサエチレンオキシメタクリレート、ノニルフェノキシヘプタエチレンオキシメタクリレート、ノニルフェノキシオクタエチレンオキシメタクリレート、ノニルフェノキシノナエチレンオキシメタクリレート、ノニルフェノキシデカエチレンオキシメタクリレート、ノニルフェノキシウンデカエチレンオキシメタクリレート等が挙げられる。

上記ブチルフェノキシポリエチレンオキシアクリレートとしては、例えば、ブチルフェノキシテトラエチレンオキシアクリレート、ブチルフェノキシペンタエチレンオキシアクリレート、ブチルフェノキシヘキサエチレンオキシアクリレート、ブチルフェノキシヘプタエチレンオキシアクリレート、ブチルフェノキシオクタエチレンオキシアクリレート、ブチルフェノキシノナエチレンオキシアクリレート、ブチルフェノキシデカエチレンオキシアクリレート、ブチルフェノキシウンデカエチレンオキシアクリレート等が挙げられる。

上記ブチルフェノキシポリエチレンオキシメタクリレートとしては、例えば、ブチルフェノキシテトラエチレンオキシメタクリレート、ブチルフェノキシペンタエチレンオキシメタクリレート、ブチルフェノキシヘキサエチレンオキシメタクリレート、ブチルフェノキシヘプタエチレンオキシメタクリレート、ブチルフェノキシオクタエチレンオキシメタクリレート、ブチルフェノキシノナエチレンオキシメタクリレート、ブチルフェノキシデカエチレンオキシメタクリレート、ブチルフェノキシウンデカエチレンオキシメタクリレート等が挙げられる。

本発明における (C) 成分 [及び (C') 成分及び (C'') 成分] の分子内に

少なくとも一つの重合可能なエチレン性不飽和結合を有する光重合性化合物には前記一般式 (I) で表される化合物に加えて、可とう性の見地から、前記一般式 (I I) で表される化合物を含有させることが好ましく、一般式 (I V)



(式中、 R^7 及び R^8 は前記一般式 (I I) における R^2 と同意義であり、 Z^3 は前記一般式 (I I) における Z^2 と同意義であり、 X^1 及び X^2 はエチレンオキシ基を示し、 Y^1 及び Y^2 は各々独立にプロピレンオキシ基、イソプロピレンオキシ基、ブチレンオキシ基、ペンチレンオキシ基又はヘキシレンオキシ基を示し、 p 、 q 、 r 及び v は各々独立に1～14の整数である) で表される化合物を含有させることがより好ましい。

前記一般式 (I I) 及び一般式 (I V) 中において、 R^2 、 R^3 、 R^7 及び R^8 は各々水素原子又は炭素数1～6のアルキル基を示し、例えば、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基等が挙げられる。また、 Y^1 及び Y^2 の繰り返し単位数 r 及び v が2以上の時、2以上の Y^1 及び Y^2 は、各々同一でも相違していてもよく、2種以上の Y^1 及び2種以上の Y^2 はランダムに存在してもよいし、ブロック的に存在してもよい。また、 X^1 、 X^2 、 Y^1 及び Y^2 は、各々ランダムに存在してもよいし、ブロック的に存在してもよい。

前記一般式 (I I) 及び一般式 (I V) 中の Z^2 及び Z^3 である炭素数1～16の2価の炭化水素基としては、例えば、エチレン基、ヘキシレン基、2-エチルヘキシレン基、トリメチルヘキシレン基、デシレン基等のアルキレン基、シクロヘキシレン基、ビスシクロヘキシレン基等のシクロアルキレン基、フェニレン基、ビフェニリレン基、ナフチレン基等のアリーレン基などが挙げられる。

また、前記一般式 (I I) 及び一般式 (I V) で表される化合物としては、例えば、新中村化学工業株式会社の商品名UA-11、UA-13等がある。

また、前記一般式 (I)、一般式 (I I) 及び一般式 (I V) で表される化合

物以外の、分子内に少なくとも一つの重合可能なエチレン性不飽和結合を有する光重合性化合物としては、例えば、多価アルコール、多価アルコールに α 、 β -不飽和カルボン酸を反応させて得られる化合物、2, 2-ビス[4-(アクリロキシポリエトキシ)フェニル]プロパン、2, 2-ビス[4-(メタクリロキシポリエトキシ)フェニル]プロパン、グリシジル基含有化合物に α 、 β -不飽和カルボン酸を反応させて得られる化合物、ウレタンモノマー、 γ -クロロ- β -ヒドロキシプロピル- β' -アクリロイルオキシエチル- α -フタレート、 γ -クロロ- β -ヒドロキシプロピル- β' -メタクリロイルオキシエチル- α -フタレート、 β -ヒドロキシエチル- β' -アクリロイルオキシエチル- α -フタレート、 β -ヒドロキシエチル- β' -メタクリロイルオキシエチル- α -フタレート、 β -ヒドロキシプロピル- β' -アクリロイルオキシエチル- α -フタレート、 β -ヒドロキシプロピル- β' -メタクリロイルオキシエチル- α -フタレート、アクリル酸アルキルエステル、メタクリル酸アルキルエステル等が挙げられる。

- 15 上記多価アルコールに α 、 β -不飽和カルボン酸を反応させて得られる化合物としては、例えば、エチレン基の数が2～14であるポリエチレングリコールジアクリレート、エチレン基の数が2～14であるポリエチレングリコールジメタクリレート、プロピレン基の数が2～14であるポリプロピレングリコールジアクリレート、プロピレン基の数が2～14であるポリプロピレングリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパンジアクリレート、トリメチロールプロパンジメタクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、トリメチロールプロパンエトキシトリアクリレート、トリメチロールプロパンエトキシトリメタクリレート、テトラメチロールメタントリアクリレート、テトラメチロールメタントリメタクリレート、テトラメチロールメタンテトラアクリレート、テトラメチロールメタンテトラメタクリレート、プロピレン基の数が2～14であるポリプロピレングリコールジアクリレート、プロピレン基の数が2～14であるポリプロピレングリコールジメタクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタメタクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ジ

ペンタエリスリトールヘキサメタクリレート等が挙げられる。

上記 α , β -不飽和カルボン酸としては、例えば、アクリル酸及びメタクリル酸が挙げられる。

上記 2, 2-ビス [4- (アクリロキシポリエトキシ) フェニル] プロパンとしては、例えば、2, 2-ビス [4- (アクリロキシジエトキシ) フェニル] プロパン、2, 2-ビス [4- (アクリロキシトリエトキシ) フェニル] プロパン、2, 2-ビス [4- (アクリロキシペンタエトキシ) フェニル] プロパン、2, 2-ビス [4- (アクリロキシデカエトキシ) フェニル] プロパン等が挙げられる。

10 上記 2, 2-ビス [4- (メタクリロキシポリエトキシ) フェニル] プロパンとしては、例えば、2, 2-ビス [4- (メタクリロキシジエトキシ) フェニル] プロパン、2, 2-ビス [4- (メタクリロキシトリエトキシ) フェニル] プロパン、2, 2-ビス [4- (メタクリロキシペンタエトキシ) フェニル] プロパン、2, 2-ビス [4- (メタクリロキシデカエトキシ) フェニル] プロパン等が挙げられ、2, 2-ビス [4- (メタクリロキシペンタエトキシ) フェニル] プロパンは、BPE-500 (新中村化学工業 (株) 製、製品名) として商業的に入手可能である。

上記グリシジル基含有化合物としては、例えば、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテルトリアクリレート、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテルトリメタクリレート、2, 2-ビス (4-アクリロキシ-2-ヒドロキシ-プロピルオキシフェニル) プロパン、2, 2-ビス (4-メタクリロキシ-2-ヒドロキシ-プロピルオキシフェニル) プロパン等が挙げられる。

上記ウレタンモノマーとしては、例えば、 β 位にOH基を有するアクリルモノマー又はそれに対応するメタクリルモノマーと、イソホロンジイソシアネート、2, 6-トルエンジイソシアネート、2, 4-トルエンジイソシアネート又は1, 6-ヘキサメチレンジイソシアネートとの付加反応物、トリス (メタクリロキシテトラエチレングリコールイソシアネートヘキサメチレン) イソシアヌレート等が挙げられる。

上記アクリル酸アルキルエステルとしては、例えば、アクリル酸メチルエステ

ル、アクリル酸エチルエステル、アクリル酸ブチルエステル、アクリル酸 2-エチルヘキシルエステル等が挙げられる。

上記メタクリル酸アルキルエステルとしては、例えば、メタクリル酸メチルエステル、メタクリル酸エチルエステル、メタクリル酸ブチルエステル、メタクリル酸 2-エチルヘキシルエステル等が挙げられる。

これらは単独で又は 2 種類以上を組み合わせ使用される。

本発明で用いられる (A') 成分のバインダーポリマーとしては、特に制限はなく、例えば上記の (A) 成分を用いることができ、また、スチレン又はスチレン誘導体を共重合成分として含まないポリマーを用いることもできる。(A') 成分の重量平均分子量、酸価の好ましい範囲も、先に (A) 成分について記載したと同様である。

また、本発明における (A) 成分のスチレン又はスチレン誘導体を共重合成分として含むカルボキシル基含有バインダーポリマーの配合量は、(A) 成分及び (C) 成分の総量 100 重量部に対して、40~70 重量部とすることが好ましく、45~60 重量部とすることがより好ましく、50~55 重量部とすることが特に好ましい。この配合量が 40 重量部未満では、光硬化物が脆くなり、感光性エレメントとして用いた場合に塗膜性が劣る傾向があり、70 重量部を超えると密着性、解像度が低下する傾向がある。

また、本発明における (B) 成分の光重合開始剤の配合量は、(A) 成分及び (C) 成分の総量 100 重量部に対して、0.1~10 重量部とすることが好ましく、1~8 重量部とすることがより好ましく、2~5 重量部とすることが特に好ましい。この配合量が 0.1 重量部未満では、感度が不十分となる傾向があり、10 重量部を超えると、露光の際に組成物の表面での光の吸収が増大して内部の光硬化が不十分となる傾向がある。

また、本発明における (C) 成分の光重合性化合物の配合量は、(A) 成分及び (C) 成分の総量 100 重量部に対して、30~60 重量部とすることが好ましく、45~50 重量部とすることが特に好ましい。

また、(C) 成分中に、前記一般式 (I) で表される化合物の配合量は、(A) 成分及び (C) 成分の総量 100 重量部に対して、3~20 重量部とする

ことが好ましく、5～20重量部とすることがより好ましい。この配合量が3重量部未満では、スカム発生性が悪化し、且つ十分な感度を得られず、硬化膜の強度及び伸びが得られない傾向があり、20重量部を超えると、十分な感度を得られない傾向がある。

- 5 また、(C)成分中に、前記一般式(I I)で表される化合物の配合量は、(A)成分及び(C)成分の総量100重量部に対して、5～40重量部とすることが好ましく、7～30重量部とすることがより好ましく、10～25重量部とすることが特に好ましい。この配合量が5重量部未満では、十分な感度を得られず、硬化膜の強度及び伸びが得られない傾向があり、40重量部を超えると、
- 10 十分な感度を得られない傾向がある。

また、本発明における(A')成分のバインダーポリマーの配合量は、(A')成分及び(C')成分又は(C'')成分の総量100重量部に対して、40～70重量部とすることが好ましく、45～60重量部とすることがより好ましく、50～55重量部とすることが特に好ましい。

- 15 また、本発明における(B)成分の光重合開始剤の配合量は、(A')成分及び(C')成分又は(C'')成分の総量100重量部に対して、0.1～10重量部とすることが好ましく、1～8重量部とすることがより好ましく、2～5重量部とすることが特に好ましい。

- また、本発明における(C')成分又は(C'')成分の光重合性化合物の配合
- 20 量は、(A')成分及び(C')成分又は(C'')成分の総量100重量部に対して、30～60重量部とすることが好ましく、45～50重量部とすることが特に好ましい。

- また、(C')成分中に、前記一般式(V)で表される化合物の配合量は、(A')成分及び(C')成分の総量100重量部に対して、3～20重量部とすることが好ましく、5～20重量部とすることがより好ましい。同様に、(C'')
- 25)成分中に、前記一般式(V I)で表される化合物の配合量は、(A')成分及び(C'')成分の総量100重量部に対して、3～20重量部とすることが好ましく、5～20重量部とすることがより好ましい。

また、(C')成分又は(C'')成分中に、前記一般式(I I)で表される化

合物の配合量は、(A')成分及び(C')成分又は(C'')成分の総量100重量部に対して、5~40重量部とすることが好ましく、7~30重量部とすることがより好ましく、10~25重量部とすることが特に好ましい。

- また、本発明の感光性樹脂組成物には、必要に応じて、マラカイトグリーン等の染料、ロイコクリスタルバイオレット等の光発色剤、熱発色防止剤、p-トルエンスルホンアミド等の可塑剤、顔料、充填剤、消泡剤、難燃剤、安定剤、密着性付与剤、レベリング剤、剥離促進剤、酸化防止剤、香料、イメージング剤、熱架橋剤などを(A)成分及び(C)成分の総量100重量部に対して各々0.01~20重量部程度含有することができる。これらは、単独で又は2種類以上を組み合わせて使用される。

本発明の感光性樹脂組成物は、そのまま、又は、必要に応じて、メタノール、エタノール、アセトン、メチルエチルケトン、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、トルエン、N,N-ジメチルホルムアミド等の溶剤又はこれらの混合溶剤に溶解して固形分30~60重量%程度の溶液として塗布することができる。

- 本発明の感光性樹脂組成物は、特に制限はないが、金属面、例えば、銅、銅系合金、ニッケル、クロム、鉄、ステンレス等の鉄系合金、好ましくは銅、銅系合金、鉄系合金の表面上に、液状レジストとして塗布して乾燥して感光性樹脂組成物層とした後、必要に応じて保護フィルムを被覆して用いるか、感光性エレメントの形態で用いられることが好ましい。

- また、感光性樹脂組成物層の厚みは、用途により異なるが、乾燥後の厚みで1~200 μ mであることが好ましく、1~100 μ mであることがより好ましく、1~30 μ mであることが特に好ましい。この厚みが1 μ m未満では工業的に塗工困難な傾向があり、100 μ mを超える場合では本発明の効果が小さく、また感度が不十分となる傾向があり、200 μ mを超えるとレジスト底部の光硬化性が悪化する傾向がある。感光性樹脂組成物層に保護フィルムを被覆して用いる場合は、保護フィルムとして、ポリエチレン、ポリプロピレン等の不活性なポリオレフィンフィルム等が用いられるが、感光性樹脂組成物層からの剥離性の見地から、ポリエチレンフィルムが好ましい。

また、感光性エレメントは、支持体として、ポリエチレンテレフタレート、ポ

リプロピレン、ポリエチレン、ポリエステル等からなる重合体フィルム上に感光性樹脂組成物を塗布、乾燥して感光性樹脂組成物層を形成することにより得られる。上記塗布は、ロールコート、コンマコート、グラビアコート、エアナイフコート、ダイコート、バーコート等の公知の方法で行うことができる。また、乾燥は、80～150℃、5～30分程度で行うことができる。

また、これらの重合体フィルムは、後に感光性樹脂組成物層から除去可能でなくてはならないため、除去が不可能となるような表面処理が施されたものであったり、材質であったりしてはならない。これらの重合体フィルムの厚みは、1～100μmとすることが好ましく、1～30μmとすることがより好ましい。この厚みが1μm未満では、機械的強度が低下し、塗工時に重合体フィルムが破れるなどの問題が発生する傾向があり、30μmを超えると解像度が低下し、価格が高くなる傾向がある。

また、これらの重合体フィルムの一つは感光性樹脂組成物層の支持フィルムとして、他の一つは感光性樹脂組成物の保護フィルムとして感光性樹脂組成物層の両面に積層してもよい。

このようにして得られる感光性樹脂組成物層と重合体フィルム（支持体）との2層からなる本発明の感光性エレメントは、そのまま又は感光性樹脂組成物層の他の面に保護フィルムをさらに積層してロール状に巻きとって貯蔵される。

感光性エレメントを用いてレジストパターンを製造するに際しては、前記の保護フィルムが存在している場合には、保護フィルムを除去後、感光性樹脂組成物層を加熱しながら回路形成用基板に圧着することにより積層する方法などが挙げられ、密着性及び追従性が見地から減圧下で積層することが好ましい。積層される表面は、通常金属面であるが、特に制限はない。感光性樹脂組成物層の加熱温度は70～130℃とすることが好ましく、圧着圧力は、0.1～1.0MPa（1～10kg/cm²）とすることが好ましいが、これらの条件には特に制限はない。また、感光性樹脂組成物層を前記のように70～130℃に加熱すれば、予め回路形成用基板を予熱処理することは必要ではないが、積層性をさらに向上させるために、回路形成用基板の予熱処理を行うこともできる。

このようにして積層が完了した感光性樹脂組成物層は、アートワークと呼ばれ

るネガ又はポジマスクパターンを通して、活性光線が、例えば $1 \sim 500 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ 画像状に照射される。この際、感光性樹脂組成物層上に存在する重合体フィルムが透明の場合には、そのまま、活性光線を照射してもよく、また、不透明の場合には、当然除去する必要がある。感光性樹脂組成物層の保護という点から

5 は、重合体フィルムは透明で、この重合体フィルムを残存させたまま、それを通して、活性光線を照射することが好ましい。

活性光線の光源としては、公知の光源、例えば、カーボンアーク灯、水銀蒸気アーク灯、超高圧水銀灯、高圧水銀灯、キセノンランプ等の紫外線を有効に放射するものが用いられる。また、写真用フラッド電球、太陽ランプ等の可視光を有効に放射するものも用いられる。感光性樹脂組成物層に含まれる光重合開始剤の感受性は、通常紫外線領域において最大であるので、その場合は、活性光線の光源に紫外線を有効に放射するべきものを使用することが好ましい。

10

次いで、露光後、感光性樹脂組成物層上に支持体が存在している場合には、支持体を除去した後、アルカリ性水溶液等の現像液を用いて、例えば、スプレー、

15 揺動浸漬、ブラッシング、スクラッピング等の公知の方法により未露光部を除去して現像し、レジストパターンを製造する。

現像液としては、アルカリ性水溶液等の安全かつ安定であり、操作性が良好なものが用いられる。上記アルカリ性水溶液の塩基としては、例えば、リチウム、ナトリウム又はカリウムの水酸化物等の水酸化アルカリ、リチウム、ナトリウム、カリウム若しくはアンモニウムの炭酸塩又は重炭酸塩等の炭酸アルカリ、リン酸カリウム、リン酸ナトリウム等のアルカリ金属リン酸塩、ピロリン酸ナトリウム、ピロリン酸カリウム等のアルカリ金属ピロリン酸塩などが用いられる。

20

また、現像に用いるアルカリ性水溶液としては、0.1～5重量%炭酸ナトリウムの希薄溶液、0.1～5重量%炭酸カリウムの希薄溶液、0.1～5重量%水酸化ナトリウムの希薄溶液、0.1～5重量%四ホウ酸ナトリウムの希薄溶液等が好ましい。

25

また、現像に用いるアルカリ性水溶液のpHは9～11の範囲とすることが好ましく、その温度は、感光性樹脂組成物層の現像性に合わせて調節される。

また、アルカリ性水溶液中には、表面活性剤、消泡剤、現像を促進させるため

の少量の有機溶剤等を混入させてもよい。

現像の方式には、ディップ方式、スプレー方式等があり、高圧スプレー方式が解像度向上のためには最も適している。

- 5 現像後の処理として、必要に応じて60～250℃程度の加熱又は0.2～1.0 mJ/cm²程度の露光を行うことによりレジストパターンをさらに硬化して用いてもよい。

現像後に行われる金属面のエッチングには塩化第二銅溶液、塩化第二鉄溶液、アルカリエッチング溶液、過酸化水素系エッチング液を用いることができるが、エッチファクタが良好な点から塩化第二鉄溶液を用いることが望ましい。

- 10 本発明の感光性エレメントを用いてプリント配線板を製造する場合、現像されたレジストパターンをマスクとして、回路形成用基板の表面を、エッチング、めっき等の公知方法で処理する。

- 15 上記めっき法としては、例えば、硫酸銅めっき、ピロリン酸銅めっき等の銅めっき、ハイスローはんだめっき等のはんだめっき、ワット浴（硫酸ニッケル-塩化ニッケル）めっき、スルファミン酸ニッケルめっき等のニッケルめっき、ハード金めっき、ソフト金めっき等の金めっきなどがある。

- 20 次ので、レジストパターンは、通常、現像に用いたアルカリ性水溶液よりさらに強アルカリ性の水溶液で剥離される。この強アルカリ性の水溶液としては、例えば、1～5重量%水酸化ナトリウム水溶液、1～5重量%水酸化カリウム水溶液等が用いられる。

また、多層プリント配線板も、本発明のプリント配線板の製造法により製造することができる。

実施例1、2及び比較例1～6

- 25 表1に示す配合割合で（A）成分をビニル重合により合成した。

表 1

		(A) カルボキシル基含有 バインダーポリマー	
		a	b
組成 (重量%)	メタクリル酸	20	20
	スチレン	20	—
	メタクリル酸メチル	60	80
特性	重量平均分子量	60,000	60,000
	酸価 (mgKOH/g)	130	130

表 2 に示す材料 (B) 成分、その他成分及び溶剤を混合し、これを表 3 に示す (A) 成分、(C) 成分を溶解させ、感光性樹脂組成物の溶液を得た。

表 2

材料		配合量
(B) 成分	2-(<i>o</i> -クロロフェニル)-4,5-ジフェニルイミダゾール二量体	3.0g
	N,N'-テトラエチル-4,4'-ジアミノベンゾフェノン	0.2g
その他成分	ロイコクリスタルバイオレット	0.5g
	マラカイトグリーン	0.05g
溶剤	アセトン	10.0g
	トルエン	10.0g
	メタノール	3.0g
	N,N-ジメチルホルムアミド	3.0g

表 3

(単位 : g)

	材料	実施例		比較例					
		1	2	1	2	3	4	5	6
5	(A) 成分								
	a	60	60	60	60	60	—	—	—
	b	—	—	—	—	—	60	60	60
10	(C) 成分								
	ノニルフェノキシオクタエチレンオキシ アクリレート	10	10	—	—	—	10	—	10
	ノニルフェノキシエチレンオキシアクリ レート	—	—	10	—	—	—	—	—
	EO,PO変性ウレタンジメタクリレート*1	10	—	10	10	10	10	10	—
	β -ヒドロキシプロピル- β' -メタク リロイルオキシエチル-o-フタレート	—	—	—	10	—	—	—	—
	2,2-ビス [4-(メタクリロキシペンタ エトキシ) フェニル] プロパン	20	30	20	20	30	20	30	30

* 1 : 一般式 (IV) において、 R^7 及び R^8 がメチル基を示し、 X^1 及び X^2 がエチレンオキサイド基を示し、 Y^1 及び Y^2 がイソプロピレンオキサイド基を示し、 Z^3 がヘキシレン基を示し、 p 及び q が 1 であり、 r 及び v が 9 である化合物

得られた感光性樹脂組成物の溶液を $16 \mu\text{m}$ 厚のポリエチレンテレフタレートフィルム (帝人 (株) 製、GS タイプ) 上に均一に塗布し、 100°C の熱風対流式乾燥機で 10 分間乾燥して感光性エレメントを得た。感光性樹脂組成物層の乾燥後の膜厚は $20 \mu\text{m}$ であった。

次に、銅箔 (厚さ $35 \mu\text{m}$) を両面に積層したガラスエポキシ材である銅張積層板 (日立化成工業 (株) 製、商品名 MCL-E-61) の銅表面を #600 相当のブラシを持つ研磨機 (山啓 (株) 製) を用いて研磨し、水洗後、空気流で乾燥し、得られた銅張積層板を 80°C に加温し、その銅表面上に上記の感光性エレメントの感光性樹脂組成物層を 120°C 、 0.4 MPa (4 kgf/cm^2) でラミネートした。

その後、高圧水銀灯ランプを有する露光機 (オーク (株) 製) HMW-590

を用い、ネガとしてストーファー 2 1 段ステップタブレットを有するフォトツールと、密着性評価用ネガとして、ライン幅／スペース幅が 1 0 / 1 0 ～ 5 0 / 5 0 (単位: μm) の配線パターンを有するフォトツールを用いて、現像後の残存ステップ段数が 7 (ステップ 1 ～ 7) となるエネルギー量で露光した。次いで、ポリエチレンテレフタレートフィルムを除去し、3 0 °C で 1 重量%炭酸ナトリウム水溶液をスプレーすることにより現像した。ここで密着性は、現像後に密着していた細線のライン幅の最も小さい値により評価した。密着性の評価は、数値が小さいほど良好な値である。

また、スカムは、得られた感光性エレメントの感光性樹脂組成物層だけを、0. 2 m²取り出し、1. 0 重量%炭酸ナトリウム水溶液に加え、攪拌機で常温で 2 時間攪拌し、得られたエマルジョンに所定量のポリプロピレン系消泡剤を 0. 1 重量%になるように添加し、更に 3 0 分間攪拌して 1 昼夜放置した後、スカム発生の有無を観察した。結果をまとめて表 4 に示した。

表 4

	密着性	スカム発生
実施例 1	20	無
実施例 2	25	無
比較例 1	20	有
比較例 2	20	有
比較例 3	20	有
比較例 4	30	無
比較例 5	30	有
比較例 6	35	無

産業上の利用可能性

本発明の感光性樹脂組成物は、密着性及び低スカム性が極めて優れ、液状レジスト及び感光性エレメントとしての用途に極めて好適である。

本発明の感光性エレメントは、密着性、低スカム性及び作業性が極めて優れるものであり、プリント配線の高密度化及びプリント配線板製造の自動化に極めて有用である。

5 本発明のレジストパターンの製造法は、密着性、低スカム性及び作業性が極めて優れる感光性エレメントを用いているため、プリント配線の高密度化及びプリント配線板製造の自動化に極めて有用な方法である。

本発明のプリント配線板の製造法は、密着性、低スカム性及び作業性が極めて優れる感光性エレメントをレジストパターンの製造に用いているため、プリント配線の高密度化及びプリント配線板製造の自動化に極めて方法である。

10

15

20

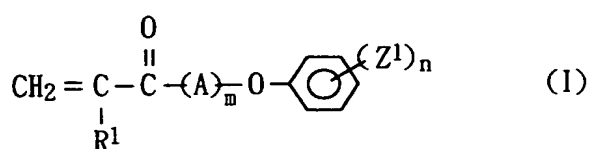
25

請 求 の 範 囲

1. (A) スチレン又はスチレン誘導体を共重合成分として含むカルボキシル基含有バインダーポリマー、

5 (B) 光重合開始剤及び

(C) 一般式 (I)



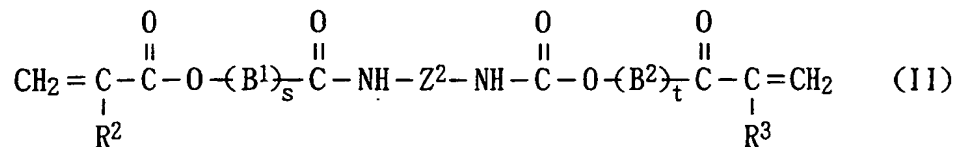
10

(式中、R¹は水素原子又はメチル基を示し、Aは炭素数2～6のアルキレンオキシ基を示し、Z¹はハロゲン原子、炭素数1～20のアルキル基、炭素数3～10のシクロアルキル基、炭素数6～14のアリール基、アミノ基、炭素数1～10
 15 のアルキルアミノ基、炭素数2～20のジアルキルアミノ基、ニトロ基、シアノ基、メルカプト基、炭素数1～10のアルキルメルカプト基、アリル基、炭素数1～20のヒドロキシアルキル基、アルキル基の炭素数が1～10のカルボキシアルキル基、アルキル基の炭素数が1～10のアシル基、炭素数1～20のアル
 20 整数である)

で表される化合物を必須成分として含む、分子内に少なくとも一つの重合可能なエチレン性不飽和結合を有する光重合性化合物を含有してなる感光性樹脂組成物。

25 2. (B) 成分の光重合開始剤が2, 4, 5-トリアリールイミダゾール二量体である請求項1記載の感光性樹脂組成物。

3. (C) 成分が前記一般式 (I) で表される化合物及び一般式 (I I)



5

(式中、 R^2 及び R^3 は、各々独立に水素原子又は炭素数1～6のアルキル基を示し、 B^1 及び B^2 は、各々独立に前記一般式(I)におけるAと同意義であり、 Z^2 は炭素数1～16の2価の炭化水素基を示し、 s 及び t は各々独立に1～28の整数である)

- 10 で表される化合物を必須成分として含む、分子内に少なくとも一つの重合可能なエチレン性不飽和結合を有する光重合性化合物である請求項1記載の感光性樹脂組成物。

4. (A)成分が、メタクリル酸15～35重量%、スチレン又はスチレン誘導体10～35重量%及び一般式(III)



20

(式中、 R^5 は水素原子又はメチル基を示し、 R^6 は炭素数1～12のアルキル基を示す)

で表される単量体30～75重量%を共重合成分として有する又はスチレン誘導体を共重合成分として含むカルボキシル基含有バインダーポリマーである請求項

- 25 1記載の感光性樹脂組成物。

5. (A)成分が重量平均分子量が30,000～80,000のスチレン又はスチレン誘導体を共重合成分として含むカルボキシル基含有バインダーポリマーである請求項1記載の感光性樹脂組成物。

6. (A) 成分、(B) 成分及び (C) 成分の配合割合が、(A) 成分及び (C) 成分の総量 100 重量部に対して、

(A) 成分が 40～70 重量部、

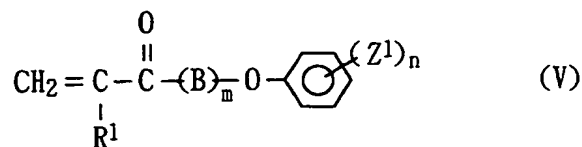
5 (B) 成分が 0.1～10 重量部、

(C) 成分が 30～60 重量部である請求項 1 記載の感光性樹脂組成物。

7. (A') バインダーポリマー、

(B) 光重合開始剤及び

10 (C') 一般式 (V)



15

(式中、R¹は水素原子又はメチル基を示し、Bはエチレンオキシ基を示し、Z¹はハロゲン原子、炭素数1～20のアルキル基、炭素数3～10のシクロアルキル基、炭素数6～14のアリール基、アミノ基、炭素数1～10のアルキルアミノ基、炭素数2～20のジアルキルアミノ基、ニトロ基、シアノ基、メルカプト

20 基、炭素数1～10のアルキルメルカプト基、アリル基、炭素数1～20のヒドロキシアルキル基、アルキル基の炭素数が1～10のカルボキシアルキル基、アルキル基の炭素数が1～10のアシル基、炭素数1～20のアルコキシ基又は複素環を含む基を示し、mは4～20の整数であり、nは0～5の整数である)

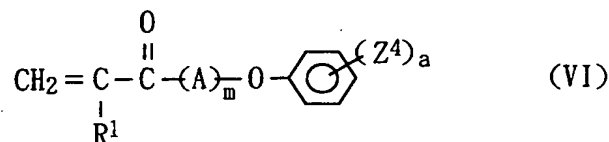
で表される化合物を必須成分として含む、分子内に少なくとも一つの重合可能な

25 エチレン性不飽和結合を有する光重合性化合物を含有してなる感光性樹脂組成物。

8. (A') バインダーポリマー、

(B) 光重合開始剤及び

(C'') 一般式 (VI)



5

(式中、R¹は水素原子又はメチル基を示し、Aは炭素数2～6のアルキレンオキシ基を示し、Z⁴は炭素数1～20のアルキル基を示し、mは4～20の整数であり、aは1～5の整数である)

- 10 で表される化合物を必須成分として含む、分子内に少なくとも一つの重合可能なエチレン性不飽和結合を有する光重合性化合物を含有してなる感光性樹脂組成物。

9. 請求項1、7又は8記載の感光性樹脂組成物を支持体上に塗布、乾燥して
15 感光性樹脂組成物層を形成してなる感光性エレメント。

10. 感光性樹脂組成物層上に保護フィルムを貼り付けてなる請求項9記載の感光性エレメント。

- 20 11. 請求項9記載の感光性エレメントを、回路形成用基板上に感光性樹脂組成物層が密着するようにして積層し、感光性樹脂組成物層に活性光線を画像状に照射し、感光性樹脂組成物層の露光部を光硬化させ、未露光部を現像により除去することを特徴とするレジストパターンの製造法。

- 25 12. 感光性樹脂組成物層上に保護フィルムが貼り付けられており、保護フィルムを感光性樹脂組成物層から剥がしながら感光性エレメントを回路形成用基板上に積層する請求項11記載の方法。

13. 請求項11記載のレジストパターンの製造法によりレジストパターンの

製造された回路形成用基板をエッチング又はめっきすることを特徴とするプリント配線板の製造法。

5

10

15

20

25

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/01221

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ G03F7/027, C08F20/30, C08F290/06, C08F257/00, C08F2/48

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ G03F7/027, C08F20/30, C08F290/06, C08F257/00, C08F2/48

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	EP, 128014, A (Dynachem Corporation), 12 December, 1984 (12.12.84) & JP, 60-011840, A & US, 4539286, A	1, 4-13 2, 3
Y	JP, 10-020491, A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 23 January, 1998 (23.01.98) (Family: none)	1-13
Y	EP, 738927, A (HITACHI CHEMICAL COMPANY, LTD.), 23 October, 1996 (23.10.96) & JP, 9-015856, A & US, 5744282, A	1-13
Y	JP, 3-221956, A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 30 September, 1991 (30.09.91) (Family: none)	1-13
Y	JP, 62-204252, A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 08 September, 1987 (08.09.87) (Family: none)	1-13

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
 "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier document but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
29 May, 2000 (29.05.00)

Date of mailing of the international search report
06.06.00

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

国際調査報告

国際出願番号 PCT/J P 00/01221

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ G03F7/027、C08F20/30、C08F290/06、C08F257/00、
C08F2/48

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ G03F7/027、C08F20/30、C08F290/06、C08F257/00、
C08F2/48

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	EP, 128014, A (Dynachem Corporation)、12. 12月. 1984 (12. 12. 84)、 &JP, 60-011840, A&US, 4539286, A	1, 4-13 2, 3
Y	JP, 10-020491, A (日立化成工業株式会社)、23. 1月. 1998 (23. 01. 98)、(ファミリーなし)	1-13
Y	EP, 738927, A (HITACHI CHEMICAL COMPANY, LTD.)、 23. 10月. 1996 (23. 10. 96)、&JP, 9-015856, A&US, 5744282, A	1-13
Y	JP, 3-221956, A (日立化成工業株式会社)、30. 9月. 1991 (30. 09. 91)、(ファミリーなし)	1-13

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

29. 05. 00

国際調査報告の発送日

06 June 2000 (06.06.00)

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

前田 佳子

2M

9019

電話番号 03-3581-1101 内線 3273

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP, 62-204252, A (三菱レイヨン株式会社)、8. 9月. 1987 (08. 09. 87)、(ファミリーなし)	1-13